

(11)Publication number : **59-172559**

(43)Date of publication of application : **29.09.1984**

---

(51)Int.CI. **C09D 5/02**

**C09D 7/02**

---

(21)Application number : **58-047681** (71)Applicant : **ONAHAMA SAKAI  
KAGAKU KK**

(22)Date of filing : **22.03.1983** (72)Inventor : **TANAKA RYOZO  
ISAYAMA KOHEI  
NAGANO KAZUHIKO**

---

**(54) PRODUCTION OF WATER PAINT**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain inexpensively a water paint in a simple manufacturing process, by dissolving a thickener, additives, etc. in water and mixing a synthetic resin emulsion, a slurry of pigment-grade titanium dioxide, additives, etc.

**CONSTITUTION:** A thickener such as hydroxyethylcellulose and necessary additives such as stabilizer are dissolved in water. Separately, a dispersant (e.g., one composed of a combination of a condensed phosphate salt with a polyacrylate salt) is added to a wet cake or a slurry having a water content of 40wt% or below and contg. titanium dioxide obtd. in the wet finishing stage of a pigment-grade titanium dioxide manufacturing process to form a fluidized slurry. Titanium dioxide is then dispersed by wet crushing to prepare a slurry of pigment-grade titanium dioxide. This slurry, a synthetic resin emulsion and optionally additives are mixed with the above aq. soln. to obtain the desired water paint.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭59-172559

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 ⑯ 庁内整理番号 ⑯ 公開 昭和59年(1984)9月29日  
 C 09 D 5/02 7/02 6516-4 J 2102-4 J 発明の数 2  
 2  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 水系塗料の製造方法

⑰ 特 願 昭58-47681  
 ⑰ 出 願 昭58(1983)3月22日  
 ⑰ 発明者 田中良三  
 横浜市磯子区栗木町425番地  
 ⑰ 発明者 諫山浩平

鎌倉市大船4丁目10-15

⑰ 発明者 永野一彦  
 いわき市小名浜字神成塚10番地  
 ⑰ 出願人 小名浜堺化学株式会社  
 いわき市泉町下川字田宿110番  
 地  
 ⑰ 代理人 弁理士 中村稔 外4名

明細書

1. 発明の名称 水系塗料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、及び  
 (b) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、  
 から成る水系塗料の製造方法。

(2) 前記顔料級二酸化チタンスラリーは、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量%以下のスラリー又は湿ケーキに分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉碎により分散せしめて得られたものである特許請求の範囲第(1)項記載の水系塗料の製造方法。

(3) 前記分散剤は、縮合磷酸塩と、ポリアクリル酸塩及び/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤である特許請求の範囲第(2)項記載の水系塗料の製造方法。

(4) 前記溶解工程及び調合工程を搅拌機で行う特許請求の範囲第(1)項記載の水系塗料の製造方法。

(5) (a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、  
 (b) ついで体质顔料を加えて粗練合する工程、及び  
 (c) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、  
 から成る水系塗料の製造方法。

(6) 前記顔料級二酸化チタンスラリーは、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量%以下のスラリー又は湿ケーキに、分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉碎により分散せしめて得られたものである特許請求の範囲第(5)項記載の水系塗料の製造方法。

(7) 前記分散剤は、縮合磷酸塩と、ポリアクリル酸塩及び/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤である特許請求の範囲

第(6)項記載の水系塗料の製造方法。

(3) 前記各施工等、粗練合工程及び調合工程を搅拌機で行う特許請求の範囲第(5)項記載の水系塗料の製造方法。

上記の如き従来法によれば、最も作業時間及び能力（エネルギー）を要するのが前記湿式媒体分散機等を用いて行う乾燥状粉末二酸化チタン顔料を分散させる工程であつた。該分散工程に、調合液の作業時間の約半分を要するのが普通である。最近では効率の良い分散機が開発されて来ているが、かかる分散機を用いても大巾な時間短縮は困難であつた。

近年、塗料製造方法における省エネルギー、省力化及び塗料のコストダウンが強く要望されているにもかかわらず、大巾な省エネルギー等は仲々達成されていないのが現状である。

本発明者は、上記の如き現状に鑑みて鋭意研究の結果本発明に至つたものである。

本発明は、工程短縮に伴う作業時間の大巾を減少、設備の小型化と設備面積の減少、簡単な混合材での製造を目的とした水系塗料の製造方法を提供するものである。

即ち、本発明は、

(1)(a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は水系塗料の製造方法に関する。

従来、合成樹脂エマルジョンをベースとする水系塗料は、一般に次のような工程を経て製造されていた。

まず、水に増粘剤及び必要により各種添加剤（例えば、可塑剤、安定剤、分散剤、消泡剤、カビ止剤、塗膜形成助剤等）を高速搅拌機等で溶解し、ついで乾燥状粉末二酸化チタン顔料、必要により体質顔料（非常に高い光沢を要求される場合には体質顔料を入れないことがある）を高速搅拌機等で混合し粗練合（前練り）せしめた後、サンドグラインドミル、コロイドミル等の湿式媒体分散機あるいは圧力式連続分散機（キャビテーションミル）等により分散させて顔料ペーストを得る。

ついで該顔料ペーストに合成樹脂エマルジョン及び必要により添加剤（可塑剤、消泡剤、安定剤等）を添加し、高速搅拌機等で混合し、調合する工程を経た後、調整、沪過され製品化しているのが現状である。

する工程、及び

(b) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、

から成る水系塗料の製造方法、及び

(2)(a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、

(b) ついで体質顔料を加えて粗練合する工程、及び

(c) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、

から成る水系塗料の製造方法に関する。

本発明の第一の態様においては、まず水に増粘剤及びその他必要な添加剤（例えば、可塑剤、分散剤、消泡剤、カビ止剤、防腐剤、塗膜形成助剤、凍結防止剤等）を溶解する。

ついで得られた水溶液に合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタン（JIS K 5116）のスラリー及びその他必要な添加剤（例えば分散剤、消

溶剤、カビ止剤、防腐剤、塗膜形成助剤、凍結防止剤等)を添加、混合し調合する。

前記のその他必要な添加剤は、溶解工程もしくは調合工程のいずれかの工程で添加してもよく、あるいは少量ずつ分けて両工程で添加してもよい。又、調合工程においては、合成樹脂エマルジョン及び原料級二酸化チタンスラリーを同時に混合してもよく、又これらを前後別々に添加、混合してもよい。

一方、本発明方法の第二の態様においては、前記溶解工程と調合工程との間に、粗練合工程により溶解工程で得られた溶液に体质顔料を添加して前記りを行なう。

従来方法によれば、溶解工程→乾燥状粉末二酸化チタン顔料及び必要により体质顔料を添加し粗練合する工程→チタン顔料分散工程→調合工程を行なつていたが、本発明の方法によればいずれの態様に於ても顔料分散工程を全く必要としないばかりか、二酸化チタン顔料の容積及び該顔料を分散せしめるための水や添加剤の使用量分だけ処理

マイカ、パライト、クレー、タルク等の如き、通常水系塗料組成物に使用される体质顔料が全て支障なく使用出来る。尚、これらは一種もしくは二種以上の混合物として使用することが可能である。

更に、本発明の方法は調合工程に顔料級二酸化チタンスラリーを使用するものである。就中、本件出願人が先に出願している特願昭56-195143号(二酸化チタンスラリーの製造法)

により得られた顔料級二酸化チタンスラリーを使用すると、水系塗料の貯蔵安定性が一層向上するので有利である。

上記の特許出願の方法によれば、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量% (固体分濃度60重量%以上)以下のスラリー又は湿ケーキに、縮合樹脂塩と、ポリアクリル酸塩および/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉碎により分散せしめることにより顔料級二酸化チタンスラリーが得られる。

量が少くて済むため粗練合工程においてはタンク容積を小さくすることが出来るとともにバッチ処理回数や処理時間を非常に短かくすることが可能となつたのである。

上記の如く本発明方法によれば、粗練合工程と調合工程との間にチタン顔料を分散させるための分散工程を全く必要とせず、従つて工程を著しく短縮出来るとともに、分散工程に要する設備が全く必要なくなるためスペースの有効利用やコストダウンが計れるのである。

本発明の方法に使用される合成樹脂エマルジョンとしては、酢酸ビニルホモ重合体エマルジョン、酢酸ビニルとエチレン、プロピオン酸ビニル、アクリル酸エステル類、ビニルバーサチック酸、ダイアセトンアクリルアミド等との共重合体エマルジョン、ステレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、アクリル共重合体エマルジョン等の如き、通常市販されている塗料用の合成樹脂エマルジョンが全て使用可能である。

又、前記体质顔料としては、炭酸カルシウム、

即ち、二酸化チタン粗顔料(硫酸法、塩素法により得る)→湿式粉碎→分級(場合によつては省略)→無機表面処理剤被覆(必要に応じて更に有機剤による被覆処理を含む)→沪過・洗浄・脱水→分散剤添加→湿式粉碎→顔料級二酸化チタンスラリーの工程により製造される。

又、前記工程において分散剤を添加する前の含水率の低いスラリー又は沪岸(湿ケーキ)を得るために、無機表面処理剤被覆(必要に応じて更に有機剤による被覆処理を含む)後、湿式粉碎工程を経て沪過・洗浄・脱水し、分散剤を添加し、ついで湿式粉碎して顔料級二酸化チタンスラリーを得る方法であつてもよい。

前記二酸化チタンを含むスラリーの固体分濃度を60%以上にする理由は、固体分濃度の低いスラリーでは必然的に水分含有量が多くなるため、チタン顔料含有量の多いツヤ有り塗料の場合、系中の水バランスがくずれるので使用出来なくなる等の欠点が生じるためである。

又、前記スラリー化段階で添加する分散剤とし

ては例えば結合磷酸系またはポリアクリル酸とアルカノール系等の組合せが用いられるが、特に結合磷酸塩と、ポリアクリル酸塩及び/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルの組合せにより増粘傾向の少ない低粘度、高固体分の顔料級二酸化チタンスラリーが得られるため実用上非常に好ましい。

前記結合磷酸塩としては、トリポリ磷酸ソーダ、トリポリ磷酸カリ、ヘキサメタ磷酸ソーダ、ビロ磷酸ソーダ等が挙げられ、これらの添加量は固体物に対し好ましくは0.3~1.5重量%，より好ましくは0.5~1.5重量%である。

又、前記ポリアクリル酸塩としてはポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸アンモニウム等が挙げられ、市販品としてはノプロ SN-5040(サンノプロ社)、アクアリックローラー40(日本触媒)、ボイズ530(花王アトラス)、アロンT-40(東亜合成)、デモールP(花王アトラス)等が挙げられる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしてはアルキル基がラウリル、セチル、

乾燥状粉末二酸化チタン顔料を分散せしめるための分散工程が不用になるため、一般に分散工程に使用される混式媒体分散機、圧力式連続分散機等(例えばサンドグラインドミル、スピードライニミル、キャビテーションミル)が不必要となる。

従つて、本発明の方法においては粗練合工程及び調合工程の全てを高速搅拌機(例えばターピン型搅拌機:ディスペーザー:好ましくは周速4000 ft/分以上、より好ましくは5600 ft/分以上である)により行うことが可能となるのである。

つまり塗料製造の全工程を単なる搅拌混合のみで行えるという利点がある。

尚、着色水系塗料を得る場合には、従来と同様に別に製造してある原色を混合することによつて得ることが出来る。

次に、ツヤ消し白色水系塗料10トンを製造する場合の本発明方法と従来方法における設備、作業工数及び作業時間を比較し、これを第1表に示す。

ステアリル、オレイル等が挙げられ、市販品としてはエマルゲン各種(花王アトラス)、ネオインゲン140A(第一工業製薬)等が挙げられる。ポリアクリル酸塩系及びポリオキシエチレンアルキルエーテル系何れも添加率は固体物に対して好ましくは固体物換算0.1~1.5重量%，より好ましくは0.2~1重量%である。

更に、前記無機表面被覆剤と分散剤との組合せは、含水チタニア-含水シリカ-含水アルミナ表面処理に対しては結合磷酸塩系、ポリアクリル酸塩系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル三者の添加が好ましく、含水チタニア-含水アルミナ、または含水アルミナ単独表面処理には結合磷酸塩系、ポリアクリル酸塩系の二者の添加が好ましく、また含水シリカ-含水アルミナ多量表面処理には結合磷酸塩系、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの二者の添加が特に好ましい。

前記の如く本発明の方法によれば、微粒化された顔料級二酸化チタンスラリーを使用することにより、塗料製造時で従来必須の製造手段であつた

第1表 水系塗料10トンを製造する場合の比較					
工程	設備	作業工数及び時間			
		従来法	本発明法	従来法	本発明法
溶 解 工 程	高速搅拌機 3KLタンク	高速搅拌機 2KLタンク	1.5時間×2回	1.5時間×1回	
粗練合分散工程	高速搅拌機 3KLタンク	高速搅拌機 2KLタンク	1時間×2回	1.5時間×1回	
分散工程	サンドミル分散機 120L	+	6時間	0	
調合工程	高速搅拌機 8KLタンク	高速搅拌機 8KLタンク	2時間	3時間	(合計1.5時間) (合計6時間)

第1表より明らかに、本発明の方法は溶解工程及び粗粒化分散工程においてチタン顔料の添加がないため仕込み単位が減少し、従つてバッチ処理回数が減少する。(従来法においてもタンク容量を2倍にすれば処理回数は減少するが、一般にタンク容量を2倍にすると動力負荷と設備投資額は約3倍になるため好ましくなく、現在最も経済的なタンクは2~4KL容積である。)

又、本発明の方法によれば、分散工程に於けるサンドミル分散機が不用となるため、製造設備全体がコンパクト化されスペースの有効利用が計れるとともに処理時間が著しく短縮される。従つて延べ作業時間を約半分にすることが出来る。

前記の如く、本発明の方法によれば設備、人的コストが著しく低減出来るため、本発明の方法は塗料製造業界にとつては非常に有効な方法であると云える。

以下、実施例により本発明の詳細を説明する。

#### 参考例1

ローラーミルで粉碎された硫酸法ルチル粗顔料

アクリル酸塩系分散剤)0.2kg、エマルゲンL-40(花王アトラス製ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤)0.2kgを投入し、混練して流動化させた後、ディスパーザーで完全にスラリー化し、次いでサンドミル粉碎(メティア、ガラスピーブ)をし、24時間強く攪拌しながら熟成して固形分64重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(A)を得た。

#### 参考例2

ローラーミルで粉碎した硫酸法ルチル粗顔料(一次粒子径0.23μ)500kgを水でリバルブして400g/lスラリー(分散剤としてノプロSN-5040をTiO<sub>2</sub>に対して0.1%添加)となし、実施例1と同様操作でファインスラリーを得、濃度調整(220g/l)して1136L(TiO<sub>2</sub> 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加温してチタニル硫酸溶液(SiO<sub>2</sub>として60g/l)25L投入後20分熟成し、次いで硫酸アルミ溶液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として108g/l)51Lを投入して同じく20分熟成

(一次粒子径0.25μ)500kgを水でリバルブして400g/lスラリー(分散剤としてノプロSN-5040をTiO<sub>2</sub>に対して0.1%添加)となし、振動ミル粉碎(メティア、アルミナポール、滞留時間30分)をしてからスラリー濃度を200g/lに下げて分級し、ファインスラリーのみを集めて濃度調整(220g/l)し、1136L(TiO<sub>2</sub> 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加温してチタニル硫酸溶液(TiO<sub>2</sub>として100g/l)25Lを投入後20分熟成し、次いで硫酸ソーダ溶液(SiO<sub>2</sub>として60g/l)21Lを投入して同じく20分熟成して更にアルミニ酸ソーダ溶液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として100g/l)55Lを投入して同様20分の熟成の後、稀硫酸(200g/l)を用いて中和し、20分熟成後、高圧プレスフィルターで戻過・洗浄・脱水した。戻済の固形物濃度は64%であつた。この戻済156kg(TiO<sub>2</sub> 100kg)をニーダーに移し、トリポリ磷酸ソーダ0.7kg及びボイズ530(花王アトラス製ボ

成後、苛性ソーダ溶液(200g/l)を用いて中和し、20分熟成の後、高圧プレスフィルターで戻過・洗浄・脱水した。戻済の固形物濃度は65%であつた。この戻済152kg(TiO<sub>2</sub> 100kg)をニーダーに移し、以下分散剤にトリポリ磷酸ソーダ0.7kg、アロンT-40(東亜合成製ポリアクリル酸塩系分散剤:不揮発分40重量%)1kgを用いる以外は参考例1と同様操作により、固形分濃度65重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(B)を得た。

#### 参考例3

参考例2と同様ルチル粗顔料を用いて同様操作でファインスラリーを得、濃度調整(220g/l)して1136L(TiO<sub>2</sub> 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加温して硫酸ソーダ溶液(SiO<sub>2</sub>として60g/l)229Lを投入して20分熟成し、次いで硫酸アルミ溶液(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として108g/l)46Lを投入して20分熟成後、稀硫酸(200g/l)を用いて中和し、20分熟成後、高圧プレスフィル

ダードで沪過・洗浄・脱水した。沪津の固形物濃度は6.2%であつた。この沪津16.1kg(TiO<sub>2</sub> 10.0kg)をニーダーに移し、以下分散剤にトリポリ磷酸ソーダ0.5kg、エマルゲンL-400.5kgを用いる以外は参考例1と同様操作を行い、固形分濃度6.2重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(C)を得た。

## 実施例1

水道水2.7kgIC、増粘剤(ロームアンドハース社、Primal RM-5:不揮発分3.0重量%)

1.0kgとジメチルエタノールアミン0.1kgを加えて高速攪拌機(ディスパー)で溶解させた。得られた溶液に前記顔料級二酸化チタンスラリー(A)31.3kg、前記エマルゲンL-400.32kg、消泡剤(サンノアコ社製ノアコ8034)0.2kg、防腐剤(I.C.I.社製プロキセルXL2:不揮発分1.0重量%)0.2kg、凍結防止剤(イーストマンコダック社製テキサノール)2.0kg、エチレンクリコール3.0kgを攪拌下で順次添加し、ついでアクリル共重合体エマルジョン(ヘキ

25.0kg、可塑剤4.0kg、凍結防止剤(イーストマンコダック社製テキサノール)3.0kg、防腐剤(前記プロキセルXL2)0.4kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kg、酢酸ビニルエマルジョン(日本カーバイド工業製ニカゾールCL100C:不揮発分5.5重量%)17.0kgをディスパーで調合して、水系塗料組成物を得た。

## 実施例3

まず、水道水21.0kgに、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.15kg、トリポリ磷酸ソーダ0.14kg、分散剤(前記ポイズ530)0.13kg、分散剤(前記エマルゲンL-40)0.17kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kgをディスパーで攪拌しながら溶解させ、得られた溶液に体質顔料(重炭酸カルシウム)25.0kgを添加しディスパーにて粗練合した。

ついで、前記顔料級二酸化チタンスラリー(C)

25.0kg、可塑剤4.0kg、凍結防止剤(テキサノール)3.0kg、防腐剤(前記プロキセル

スト合成製モビニール803:不揮発分5.0重量%)6.0kgを加えてディスパーで十分攪拌し、調合した。得られた水系塗料組成物は、従来の如くサンドミル等による分散工程を経ないで製造されたにもかかわらず、顔料の沈殿もなく分散安定性は良好であり貯蔵安定性(50℃4週間貯蔵後粘度は87から92(20℃、KU)になり殆ど変化しなかつた)等も従来組成物に比して優るとも劣らないものであつた。

## 実施例2

まず、水道水21.0kgIC、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.15kg、トリポリ磷酸ソーダ0.14kg、分散剤(前記ポイズ530)0.13kg、分散剤(前記エマルゲンL-40)0.17kg、消泡剤(サンノアコ社製フォーマスターVL)0.2kgをディスパーで攪拌しながら溶解させ、得られた溶液に体質顔料(重炭酸カルシウム)25.0kgを添加しディスパーにて粗練合した。

ついで、前記顔料級二酸化チタンスラリー(B)

XL2)0.4kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kg、酢酸ビニルエマルジョン(前記ニカゾールCL100C:不揮発分5.5重量%)17.0kgをディスパーで調合して水系塗料組成物を得た。

前記実施例2及び3で得た水系塗料組成物はサンドミル等による分散工程を経ないで製造されたにもかかわらず貯蔵安定性(実施例1の水系塗料組成物と同様に50℃、4週間後も粘度は殆ど変化しなかつた)等は従来組成物に比して優るとも劣らないものであつた。

前記の通り、本発明の方法は従来方法に比してマッチ処理回数の減少、工程作業時間の著しい削減、スペースの有効利用と設備投資額の減少という優れた効果を奏するため工業上極めて有用である。